

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/06030 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B29C 33/62,  
33/64

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02462

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Juni 2001 (29.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 34 739.8 17. Juli 2000 (17.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): ACMOS CHEMIE GMBH & CO. [DE/DE]; Indus-  
triestrasse 37-49, 28199 Bremen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOCHNOWSKI,  
Horst [DE/DE]; Gorch-Foch-Weg 26d, 22844 Norderstedt  
(DE). KLYSZCZ-NASKO, Holger [DE/DE]; Vechtaer  
Weg 13, 28816 Stuhr (DE).

(74) Anwalt: WINKLER, Andreas; Boehmert & Boehmert,  
Hollerallee 32, 28209 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR COATING A SURFACE WITH A PERMANENT SEPARATING LAYER, A PERMANENT SEPA-  
RATING LAYER PRODUCED BY SAID METHOD AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG EINER OBERFLÄCHE MIT EINER PERMANENTEN  
TRENNSCHICHT, EINE NACH DEM VERFAHREN HERGESTELLTE TRENNSCHICHT UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the coating of a surface, in particular, on a mould component, with a permanent  
separating layer, where by temporal variation of the production conditions, such as, for example, the type of reactants, the sequence  
of addition of the reactants, the molar ratios of the reactants, production temperature and/or pressure, a permanent separating layer  
with a gradient layer structure is produced. The invention further relates to a permanent separating layer, produced by said method  
and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche, insbesondere eines Formteil-  
werkzeuges, mit einer permanenten Trennschicht, wobei durch zeitliche Variation der Herstellungsbedingungen, wie beispielsweise  
der Art der Reaktanten, der Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten, des molaren Verhältnisses der Reaktanten, von Herstellungs-  
temperatur und/oder -druck, eine permanente Trennschicht mit einem Gradientenschichtenaufbau erzeugt wird, wie eine nach dem  
Verfahren hergestellte permanente Trennschicht und deren Verwendung.

WO 02/06030 A1

---

Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche mit einer permanenten Trennschicht, eine nach dem Verfahren hergestellte Trennschicht und deren Verwendung

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche, insbesondere eines Formteilwerkzeuges, mit einer permanenten Trennschicht, eine nach dem Verfahren hergestellte Trennschicht und deren Verwendung.

In der Technik ist es von entscheidender Bedeutung, daß Formteile, die in einem Formteilwerkzeug ausgeformt werden, leicht aus diesem Formteilwerkzeug entformbar sind, wobei selbstverständlich eine unbeschädigte Entnahme des Formteils möglich sein soll.

Vor allem bei der industriellen Fertigung von Kunststoffformteilen, insbesondere von Reaktionskunststoffen, wie beispielsweise Polyurethanen, Polyester-, Melamin- und Epoxidharzen, ist der Einsatz von Entformungsmitteln notwendig, um gebrauchsfertige Formteile von höchster Qualität zu erhalten.

Ohne den Einsatz von geeigneten Entformungsschichten haftet das produzierte Teil an der Formoberfläche und kann nicht zerstörungsfrei entnommen werden. Die Wirkung des Entformungsmittels beruht auf der Herabsetzung der Adhäsion zwischen den Grenzflächen.

Bei der Entformung werden daher üblicherweise Trennmittel verwendet, die eine solche Entformung erleichtern sollen.

Aus dem Stand der Technik sind Trennmittelsysteme, beispielsweise in Form von Lösungen oder Dispersionen bekannt, die normalerweise manuell oder durch eine Automatik auf die Oberfläche des Formteilwerkzeuges aufgesprüht werden. Diese Trennmittelsysteme bestehen aus trennaktiven Wirkstoffen und einem Trägermedium, in der Regel Lösungsmittel, wie beispielsweise

Kohlenwasserstoffe und Wasser. Solche aufgesprützten Trennmittelsysteme trennen im wesentlichen immer das Formteil von dem Formteilwerkzeug durch eine Mischung aus einem Kohäsionsbruch und einem Adhäsionsbruch, wobei jedoch meistens Trennmittel auf dem zu trennenden Formteil verbleibt. Dies kann vielfach zu Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung, zum Beispiels beim Kleben, Kaschieren, Lackieren oder Metallisieren des Formteils, führen. Es muß daher ein Reinigungsschritt zwischengeschaltet werden, was zusätzliche Kosten hervorruft. Zudem muß vor jeder Ausformung stets Trennmittel auf die Oberfläche der Formgebungswerkzeuge aufgetragen werden, was ebenfalls kostspielig ist und zu ungleichmäßigen Entformungsergebnissen führen kann. Schließlich emittieren diese Trennmittelsysteme erhebliche Mengen von Lösungsmitteln in die Umwelt. Bei der Verwendung von Wasser als Trägermedium tritt neben den hohen Kosten für wässrige Trennmittel zudem der Nachteil auf, daß die dort verwendeten Emulgatorsysteme auch zu gesundheitlichen Störungen führen können.

Neben diesem aus dem Stand der Technik bekannten externen Trennmitteln werden in bestimmten Bereichen aus sogenannte interne Trennmittel eingesetzt. Dabei werden die trennaktiven Stoffe, die bei dem Herstellungsprozeß an die Teiloberfläche migrieren und dadurch den Trenneffekt zwischen dem Formteil und dem Formteilwerkzeug auflösen, dem zu entformenden Material direkt zugesetzt. Das Verfahren läßt sich jedoch in der Praxis nur in besonderen Bereichen der Kunststoffverarbeitung anwenden. Wichtige Gründe hierfür sind in der möglichen physikalischen Beschaffenheit des Endproduktes zu suchen. Außerdem können Schwierigkeiten bei der Nachbehandlung der Teile, beispielsweise beim Kleben, Kaschieren, Lackieren oder Metallisieren auftreten.

Aus dem Stand der Technik sind auch eine Vielzahl von scheinbar permanenten beziehungsweise semipermanenten Trennmitteln bekannt. Diese besitzen zwar zeitlich begrenzte Antihafteigenschaften, sind jedoch weit entfernt, eine permanente Trennschicht, speziell für Reaktionskunststoffe, bereitzustellen. Der Trenneffekt beruht hier auf der Reduktion der Grenzflächen-spannung beziehungsweise der häufig beschriebenen Hydrophobierung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Stands der Technik zu überwinden und ein Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche bereitzustellen, das auf der Oberfläche

eine ausgezeichnet haftende und ebenfalls ausgezeichnet trennende Beschichtung liefert, die derart stabil ist, daß ihre Eigenschaften permanent erhalten bleiben.

Ferner besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine entsprechende Trennschicht bereitzustellen und deren Verwendung zu ermöglichen.

Erfindungsgemäß wird daher vorgesehen, daß durch zeitliche Variation der Herstellungsbedingungen, wie beispielsweise der Art der Reaktanten, der Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten, des molaren Verhältnisses der Reaktanten, von Herstellungstemperatur und/oder -druck, eine Trennschicht mit einem Gradientenschichtenaufbau ausgebildet wird.

Dabei kann vorgesehen sein, daß die Trennschicht mit einem Gradientenschichtenaufbau durch Polymerisation, wie Polykondensation, Polyaddition oder andere Vernetzungen der Reaktanten, ausgebildet wird.

Auch wird bevorzugt vorgeschlagen, daß die Oberfläche vor der Beschichtung gereinigt wird.

Weiterhin ist vorzugsweise vorgesehen, daß der Gradientenschichtenaufbau in der Trennschicht ausgebildet wird durch:

- Ausbilden eines anorganischen Netzwerkes auf der Oberfläche, beispielsweise eines Formteilwerkzeugs, und
- anschließendes Aufbringen eines organischen Netzwerkes auf das anorganische Netzwerk.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, daß ein stufenloser Gradientenschichtenaufbau ausgebildet wird.

Alternativerweise ist vorgesehen, daß ein diskontinuierlicher Gradientenschichtenaufbau ausgebildet wird.

Erfindungsgemäß wird ferner vorgeschlagen, daß eine Aushärtung der Reaktanten bevorzugt thermisch, mittels UV-Bestrahlung und/oder mittels IR-Bestrahlung erfolgt.

Auch ist bevorzugt vorgesehen, daß eine im wesentlichen geschlossene Beschichtung der Oberfläche erreicht wird.

Zudem ist in einer bevorzugten Ausführungsform vorgesehen, daß als Reaktanten Chloralkylsilane, Alkylsilanether, hydroxylendblockiertes Dimethylpolysiloxan und Vernetzer, hydroxylendblockiertes Dimethylpolysiloxan und Tetraethylsilicat, oder Hexamethyldisiloxan verwendet werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine trockene, permanente Trennschicht für eine Oberfläche, insbesondere eines Formteilwerkzeuges, vorgesehen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist.

Weiterhin wird bevorzugt vorgeschlagen, daß die Oberfläche der erfindungsgemäßen Trennschicht weitgehend nicht mehr reaktionsfähig ist.

Ferner ist bevorzugt auch vorgesehen, daß die Trennschicht im Anwendungsbereich als funktionierende permanente Trennschicht mechanisch, physikalisch-chemisch und thermisch stabil ist.

Auch kann vorgesehen sein, daß die Trennschicht gegenüber gängigen Lösungsmitteln wie Benzin, Isopropanol oder dergleichen beständig ist.

Die erfindungsgemäße Trennschicht weist in einer Ausführungsform einen Gradientenschichtenaufbau aus einem anorganischen Netzwerk übergehend in ein organisches Netzwerk auf.

Dabei ist es bevorzugt, daß das anorganische Netzwerk direkt auf der Oberfläche, insbesondere eines Formteilwerkzeuges, aufgebracht ist und das organische Netzwerk auf dem anorganischen Netzwerk aufgebracht ist.

Ferner ist bevorzugt vorgesehen, daß das organische Netzwerk einen hohen Anteil an  $\text{CH}_3$ - und/oder  $\text{CF}_3$ -Gruppen aufweist.

Bevorzugt ist vorgesehen, daß das organische Netzwerk Fluorcarbone und/oder Fluorsilikane umfaßt.

Auch wird in einer Ausführungsform vorgeschlagen, daß das organische Netzwerk geschlossen, porenfrei und mit einer hohen Vernetzungsdichte versehen ist.

Bevorzugt kann vorgesehen sein, daß die Trennschicht bis zu Temperaturen von  $350^\circ\text{C}$  beständig ist.

Ferner ist bevorzugt vorgesehen, daß ein Nachbeschichten durchführbar ist.

Auch wird vorgeschlagen, daß die Trennschicht vorzugsweise leicht mit Reinigungsbenzin oder dergleichen und einem weichen Tuch oder dergleichen säuberbar ist.

Weiterhin wird eine Trennschicht für die Verwendung in der Kunststoffverarbeitung, bei Holz-, Papier- und Glasverarbeitung, der Metallverarbeitung, der Nahrungsmittel- und pharmazeutischen Verarbeitung, sowie bei der Beschichtung von Folien, vorgeschlagen.

Dabei kann bevorzugt vorgesehen sein, daß die Trennschicht mit einem Formteilwerkzeug für zu formende Reaktionskunststoffe, wie beispielsweise Polyurethane, Polyesterharze, Melaminharze, Epoxiharze, oder dergleichen, Verwendung findet.

Der Gradientenschichtenaufbau der Trennschicht soll so ausgestaltet sein, daß ein Übergang von einer Haftvermittlung, in Form einer besonders stabilen, hydrophoben Grundschicht, auf der Oberfläche des Formteilwerkzeuges zur eigentlichen Trennschicht in Richtung des Formteils ermöglicht wird, wobei in dieser Richtung die Trennwirkung zunimmt.

Der Erfindung liegt somit die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Trennschicht bereitgestellt wird, die sowohl sehr gut an der Oberfläche, beispielsweise eines Formteilwerkzeuges, anhaftet, als auch eine exzellente Trennwirkung bezüglich des Formteils bereitstellt. Das erfindungsgemäße Verfahren liefert eine doppel funktionelle Trennschicht, die eine optimale Haftung zur Formteilwerkzeugoberfläche und eine optimale Trennung zum Formteil entfaltet. Die Trennschicht bleibt permanent auf der Oberfläche des Formteilwerkzeuges erhalten und minimiert die Kräfte, die zum Adhäsionsbruch direkt an der Grenzfläche zwischen der Trennschicht und der Formteiloberfläche führen, mit der Folge der leichten Entnahme des Formteils aus der Form. Die erfindungsgemäße Trennschicht mit einem Gradientenschichten aufbau hat gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Einstoffbeschichtungen den Vorteil, daß sie an den Untergrund gut anhaftet, mechanisch stabil ist und in eine weiche, quasifluide trennaktive Schicht übergeht. Durch den Gradientenschichtenaufbau können ebenfalls, beispielsweise, kleinere Fehlstellen, die durch mechanische Einflüsse hervorgerufen werden können, in einem großen Maße ausgeglichen werden, ohne daß die Trennschicht nicht mehr verwendbar wäre. Die Zugabe externer und/oder interner Trennmittel ist dabei nicht erforderlich.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Trennschicht ermöglicht zudem eine unbeschädigte Entnahme des Formteils aus den Formteilwerkzeugen, liefert eine gewünschte Oberflächengüte der Formteile, beispielsweise keine Fließfehler, keine offenen Oberflächenstrukturen, eine gute Haptik, usw., ermöglicht überdies ein gutes Finish, das heißt ohne Zwischenschaltung eines Reinigungsschrittes können die entformten Formteile, beispielsweise durch

Kleben, Kaschieren, Lackieren oder Metallisieren, weiter verarbeitet werden. Ein Aufbau in der Form wird vermieden, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Trennschicht ist umwelt- und gesundheitsfreundlich sowie kostengünstig, da sie eine permanente Trennschicht darstellt.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, in der Ausführungsbeispiele im einzelnen erläutert sind.

Am Beispiel einer Silicontrennschicht wird gezeigt, wie eine Trennschicht mit einem Gradientenaufbau hergestellt werden kann:

Die Kondensation von Silantriolen  $\text{RSi(OH)}_3$  führt zur Bildung von Schichtstrukturen der Produktzusammensetzung  $\text{RSiO}_3$ , deren Ausdehnung und Vernetzung durch entsprechende Beimischungen von Silandiolen und Silanolen nach Belieben variiert werden kann. Silanole  $\text{R}_3\text{-SiOH}$  fungieren dabei als Kettenendgruppen, Silandiole  $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$  als mittleres Kettenglied und Silantrirole  $\text{RSi(OH)}_3$  als Verzweigungsstelle. Durch geeignete Mischung der drei Komponenten kann man den mittleren Polymerisationsgrad einstellen und auf diese Weise nach Maß bestimmte Siliconstrukturen mit charakteristischen, weitgehend abstufbaren Eigenschaften aufbauen, die je nach ihrer Molekülgröße und -struktur leicht flüchtige, ölige, fettartige und feste harzige oder kautschukähnliche Substanzen darstellen und als trennwirksame, multifunktionelle Systeme anwendbar sind.

Die Herstellung des anorganischen, gut haftenden Netzwerkes, das oben beschrieben worden ist, kann z.B. auf der Substratoberfläche nach mechanischer, physikalischer und gegebenenfalls chemischer Reinigung der Oberfläche, durch Polykondensation nach Aufbringen der Reaktanten auf die Oberfläche erfolgen.

Diese anorganischen Schichten werden durch organische, insbesondere methylreiche ersetzt, so daß zunehmend ein geschlossenes organisches Netzwerk entsteht, das in der obersten Schicht, zum Beispiel wegen der frei drehbaren Methylgruppen, ein quasifluides Medium erzeugt, das äußerst trennaktive Eigenschaften aufweist.

Als Grundarten zur Erzeugung der polymeren Silikonbeschichtungen mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad kommen folgende in der industriellen Technik bekannte Verfahren in Frage:



## a) Chloralkylsilane

Bei Einsatz von Chloralkylsilanen wird ein flüssiger Film auf die Oberfläche, beispielsweise eines Formteilwerkzeuges, aufgetragen und dort nach Verdampfen der Trägerflüssigkeit unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit zunächst hydrolysiert, wobei je nach Zusammensetzung der Chloralkylsilane unterschiedlich stark vernetzte Siliconschichten gebildet werden.

## b) Alkylsilanether

Im ersten Schritt wird Alkylsilanether unter Einfluß eines Katalysators hydrolysiert ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) und als Flüssigkeitsfilm auf die Oberfläche aufgetragen. Durch eine Polykondensation wird ein anorganisches Netzwerk aufgebaut ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ).

In den weiteren Schritten werden durch Vernetzungsreaktionen mit z.B. an Si gebundenen methylreichen Monomeren das trennfreundliche organische Netzwerk aufgebaut (bekanntes Sol-Gel-Verfahren).

Die Aushärtung kann über IR- bzw. UV-Licht, aber auch rein thermisch erfolgen. Bei der Herstellung der Schicht sollte bevorzugt im Nanobereich gearbeitet werden.

## c) Einkomponenten – Siliconkautschuk

Diese sind aus hydroxyendblockiertem Dimethylpolysiloxan und Vernetzer herstellbar. Die Vernetzung kann hierbei unter Wasserausschluß unterbunden werden. Ein Überschuß an Vernetzer bewirkt den Ausschluß von Wasser und damit einen verfrühten Beginn der Reaktion.

## d) Zweikomponentenkautschuk

Aus hydroxyendblockiertem Dimethylpolysiloxan und Tetraethylsilicat, wobei die Reaktion mit einem Zinnkatalysator gestartet wird.

## e) Hydrolysierung von Vinyl Doppelbindungen

Der Start erfolgt hier mit einem Platinkatalysator.

## f) Plasmapolymerisation

Durch Plasmapolymerisation von Hexamethyldisiloxan (HMDSO) kann eine erfindungsgemäße Trennschicht hergestellt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trennschichten wurden jeweils durch Photoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen. Die Trennwirkung wurde jeweils exemplarisch mit einem Polyurethankaltweichschaum überprüft, wobei nach 100 Entformungen keine Veränderung der erfindungsgemäßen Trennschicht beobachtet werden konnte.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Trennschicht können in allen Bereichen der Kunststoff- und Gummi(Kautschuk)-Verarbeitung, speziell bei den Reaktionskunststoffen, wie Polyurethan, Epoxi-, Polyester- und Phenolharzen sowie Thermoplasten, eingesetzt werden. Aber auch Trennprobleme bei der Holz- und Papier-, der Metall- und Glasverarbeitung, der Nahrungsmittel- und pharmazeutischen Industrie können durch das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Trennschicht gelöst werden. Möglich ist ebenfalls die Beschichtung von Folien mit den erfindungsgemäßen Trennschichten.

Die in der vorstehenden Beschreibung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche, insbesondere eines Formteilwerkzeuges, mit einer permanenten Trennschicht, dadurch gekennzeichnet, daß durch zeitliche Variation der Herstellungsbedingungen eine Trennschicht mit einem Gradientenschichtenaufbau ausgebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Art der Reaktanten, die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten, das molare Verhältnis der Reaktanten, Herstellungstemperatur und/oder -druck variiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht mit einem Gradientenschichtenaufbau durch Polymerisation, wie Polykondensation, Polyaddition oder andere Vernetzung der Reaktanten ausgebildet wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche vor der Beschichtung gereinigt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gradientenschichtenaufbau in der Trennschicht ausgebildet wird durch:
  - Ausbilden eines anorganischen Netzwerkes auf der Oberfläche, beispielsweise eines Formteilwerkzeuges, und
  - anschließendes Aufbringen eines organischen Netzwerkes auf das anorganische Netzwerk.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein stufenloser Gradientenschichtenaufbau ausgebildet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein diskontinuierlicher Gradientenschichtenaufbau ausgebildet wird.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aushärtung der Reaktanten thermisch, mittels UV-Bestrahlung und/oder mittels IR-Bestrahlung erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine im wesentlichen geschlossene Beschichtung der Oberfläche erreicht wird.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktanten Chloralkylsilane, Alkylsilanether, hydroxylendblockiertes Dimethylpolysiloxan und Vernetzer, hydroxylendblockiertes Dimethylpolysiloxan und Tetraethylsilicat, oder Hexamethyldisiloxan verwendet werden.
11. Trockene, permanente Trennschicht für eine Oberfläche, insbesondere eines Formteilwerkzeuges, hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 10.
12. Trennschicht nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Trennschicht weitgehend nicht mehr reaktionsfähig ist.
13. Trennschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht im Anwendungsbereich als funktionierende permanente Trennschicht mechanisch, physikalisch-chemisch und thermisch stabil ist.
14. Trennschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht gegenüber gängigen Lösemitteln wie Benzin, Isopropanol oder dergleichen beständig ist.

15. Trennschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht einen Gradientenschichtenaufbau aus einem anorganischen Netzwerk übergehend in ein organisches Netzwerk aufweist.
16. Trennschicht nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Netzwerk direkt auf der Oberfläche, insbesondere eines Formteilwerkzeuges, aufgebracht ist und das organische Netzwerk auf dem anorganischen Netzwerk aufgebracht ist.
17. Trennschicht nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Netzwerk einen hohen Anteil an  $\text{CH}_3$ - und/oder  $\text{CF}_3$ - Gruppen aufweist.
18. Trennschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Netzwerk Fluorcarbone und/oder Fluorsilikone umfaßt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Netzwerk geschlossen, porenfrei und mit einer hohen Vernetzungsdichte versehen ist.
20. Trennschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht bis zu Temperaturen von  $350^\circ\text{C}$  beständig ist.
21. Trennschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein Nachbeschichten durchführbar ist.
22. Trennschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht leicht mit Reinigungsbenzin oder dergleichen und einem weichen Tuch oder dergleichen säuberbar ist.

23. Verwendung permanenten Trennschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 22 in der Kunststoffverarbeitung, bei Holz-, Papier- und Glasverarbeitung, der Metallverarbeitung, der Nahrungsmittel- und pharmazeutischen Verarbeitung, sowie bei der Beschichtung von Folien.
24. Verwendung der Trennschicht nach Anspruch 23 in einem Formteilwerkzeug für zu formende Reaktionskunststoffe, wie beispielsweise Polyurethane, Polyesterharze, Melaminharze, Epoxiharze oder dergleichen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/02462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B29C33/62 B29C33/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 502 403 A (BRIDGESTONE CORP) 9 September 1992 (1992-09-09) page 3, line 22 - line 24 page 4, line 6 - page 5, line 38 ---	1-24
X	US 4 863 650 A (KOEHLER WINFRIED R ET AL) 5 September 1989 (1989-09-05) column 11, line 28 - line 54 ---	1-24
X	US 3 935 291 A (JACKSON WILLIAM E) 27 January 1976 (1976-01-27) column 2, line 18 - line 39 column 5, line 15 - line 17 ---	1, 11, 23, 24
X	WO 90 13423 A (DU PONT) 15 November 1990 (1990-11-15) page 4, line 22 - line 25; claim 1 ---	1, 11, 23
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 2001

Date of mailing of the international search report

20/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/DE 01/02462

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 530 854 A (BUEHLER AG GEB) 30 November 1972 (1972-11-30) column 3, line 2 - line 25 _____	1, 11, 23



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/02462

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0502403	A	09-09-1992	US 5188904 A BR 9200683 A EP 0502403 A2	23-02-1993 10-11-1992 09-09-1992
US 4863650	A	05-09-1989	AT 55721 T DE 3381826 D1 EP 0111100 A2 ES 526797 D0 ES 8405685 A1 JP 1940841 C JP 4074165 B JP 59106948 A AU 567899 B2 AU 2175483 A BR 8400195 A	15-09-1990 27-09-1990 20-06-1984 01-07-1984 01-10-1984 23-06-1995 25-11-1992 20-06-1984 10-12-1987 18-10-1984 12-02-1985
US 3935291	A	27-01-1976	CA 1035918 A1 DE 2440110 A1 FR 2242221 A1 GB 1449774 A IT 1018995 B JP 1072728 C JP 50051164 A JP 56013612 B	08-08-1978 06-03-1975 28-03-1975 15-09-1976 20-10-1977 30-11-1981 07-05-1975 30-03-1981
WO 9013423	A	15-11-1990	WO 9013423 A1 EP 0471665 A1 JP 4505133 T	15-11-1990 26-02-1992 10-09-1992
CH 530854	A	30-11-1972	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B29C33/62 B29C33/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 502 403 A (BRIDGESTONE CORP) 9. September 1992 (1992-09-09) Seite 3, Zeile 22 - Zeile 24 Seite 4, Zeile 6 - Seite 5, Zeile 38 ---	1-24
X	US 4 863 650 A (KOEHLER WINFRIED R ET AL) 5. September 1989 (1989-09-05) Spalte 11, Zeile 28 - Zeile 54 ---	1-24
X	US 3 935 291 A (JACKSON WILLIAM E) 27. Januar 1976 (1976-01-27) Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 39 Spalte 5, Zeile 15 - Zeile 17 ---	1, 11, 23, 24
X	WO 90 13423 A (DU PONT) 15. November 1990 (1990-11-15) Seite 4, Zeile 22 - Zeile 25; Anspruch 1 ---	1, 11, 23
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 530 854 A (BUEHLER AG GEB) 30. November 1972 (1972-11-30) Spalte 3, Zeile 2 - Zeile 25 -----	1,11,23

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/02462

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0502403	A	09-09-1992	US	5188904 A	23-02-1993
			BR	9200683 A	10-11-1992
			EP	0502403 A2	09-09-1992
US 4863650	A	05-09-1989	AT	55721 T	15-09-1990
			DE	3381826 D1	27-09-1990
			EP	0111100 A2	20-06-1984
			ES	526797 D0	01-07-1984
			ES	8405685 A1	01-10-1984
			JP	1940841 C	23-06-1995
			JP	4074165 B	25-11-1992
			JP	59106948 A	20-06-1984
			AU	567899 B2	10-12-1987
			AU	2175483 A	18-10-1984
			BR	8400195 A	12-02-1985
US 3935291	A	27-01-1976	CA	1035918 A1	08-08-1978
			DE	2440110 A1	06-03-1975
			FR	2242221 A1	28-03-1975
			GB	1449774 A	15-09-1976
			IT	1018995 B	20-10-1977
			JP	1072728 C	30-11-1981
			JP	50051164 A	07-05-1975
			JP	56013612 B	30-03-1981
WO 9013423	A	15-11-1990	WO	9013423 A1	15-11-1990
			EP	0471665 A1	26-02-1992
			JP	4505133 T	10-09-1992
CH 530854	A	30-11-1972	KEINE		